

論文 けい酸塩系表面含浸材と高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率がビッカース硬さに与える影響

濱田 義大*1・近藤 拓也*2・辛 軍青*3・宮島 朗*4

要旨: 高炉スラグ微粉末の比表面積 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ および $4000\text{cm}^2/\text{g}$ を 0~70% の割合で普通セメントと置換したモルタルを作製し、モル比($[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$)の異なる 3 種類のけい酸塩系表面含浸材で含浸した。その後ビッカース硬さ試験を行い、性状について検討を行った。その結果、高炉スラグ微粉末の置換率によらず、モル比で比較すると、モル比 2.1 のけい酸塩系表面含浸材で得られるビッカース硬さの増加量が最も大きくなった。また、高炉スラグ微粉末の比表面積が小さいほど、高炉スラグ微粉末の置換率に関わらず、ビッカース硬さ増加量の変化が小さいことが確認できた。

キーワード: けい酸塩系表面含浸材, 高炉スラグ微粉末, ビッカース硬さ試験, 改質深さ

1. はじめに

地球温暖化は世界共通の環境問題であり、日本も例外ではなく CO_2 排出量の削減目標が定められている。しかし CO_2 の排出量は年々増加しており、中でもセメント産業からの排出量は総排出量の約 4% となっている¹⁾。このような情勢も受けセメント置換の混和材として注目されるのが高炉スラグ微粉末である。産業副産物である高炉スラグ微粉末は、 $\text{pH}=12$ 前後のアルカリ環境下において潜在水硬性を発揮する性質を有する。この潜在水硬性により、カルシウムシリケート水和物(以下、「C-S-H ゲル」)などを生成して硬化し空隙が緻密化されることで、長期強度の増進、 Cl^- 浸透抑制効果の向上および水密性の増大などの効果が得られる²⁾³⁾。

表面含浸工法の一つにけい酸塩系表面含浸工法がある。ここで使用されるけい酸塩系表面含浸材(以下、「表面含浸材」)は $\text{pH}=12$ 程度であり、モルタル表面に塗布することでセメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および水と反応し、C-S-H ゲルを生成する。普通モルタルに使用した事例では、表面含浸材による改質域でビッカース硬さの増加や劣化因子侵入抑止効果の向上が確認されている⁴⁾⁵⁾。高炉スラグ微粉末を含んだモルタル(以下、「高炉モルタル」)に表面含浸材を使用した場合、 $\text{pH}=12$ を超える表面含浸材の持つ強アルカリ性によって未反応の高炉スラグ微粉末と反応することで潜在水硬性が促進され、含浸部分の強度が増加することが考えられる。表面含浸材による改質部分の強度特性を評価する方法として C-S-H ゲルの生成に伴う強度増加特性を利用した、ビッカース硬さ試験による方法が提案されている⁶⁾⁷⁾。本方法では、改質層と非改質層におけるビッ

カース硬さの差から改質深さを特定する。

二神らは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が少ない高炉モルタルに表面含浸材を施工しても、高い改質効果が得られる可能性について言及している⁸⁾。これら既往の研究から、高炉モルタルにけい酸塩系表面含浸材を施工することは構造物の耐久性の向上につながり、高炉スラグ微粉末の新たな使い道を開拓できる結果となった。それらを踏まえ、著者らは高炉スラグ微粉末の比表面積に注目した。著者らの一連の研究では、表面含浸材の $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ (以下、「モル比」)および施工量を試験要因としているケースが多かった。高炉モルタル中の高炉スラグ微粉末に着目し、もし比表面積の小さい高炉モルタルに表面含浸材を施工し、改質効果が大きくなれば、高炉スラグ微粉末の粉砕過程を省略化できる可能性が考えられる。地球温暖化等の環境問題が話題になる今日において、比表面積の小さい高炉スラグ微粉末の使用は、有利となる点が多い。そして高比表面積の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルと同等以上の改質効果を得ることができれば、より有利な材料となることが期待できる。

そこで、今回の研究では高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率を変化させたモルタルを作製後、モル比の異なる 3 種類の表面含浸材を使用し、その改質効果をビッカース硬さ試験により評価を行った。

2. 試験概要

2.1 試験パラメータ

供試体の配合表を表-1、使用した表面含浸材の概要

*1 高知工業高等専門学校 専攻科ソーシャルデザイン工学専攻 (学生会員)

*2 高知工業高等専門学校 ソーシャルデザイン工学科教授 博士 (正会員)

*3(株)安部日鋼工業 技術工務本部技術開発部 博士 (正会員)

*4(株)安部日鋼工業 技術工務本部技術開発部 (正会員)

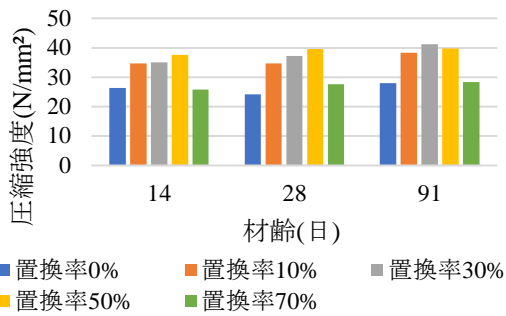


図-3 圧縮試験結果(比表面積 6000cm²/g)

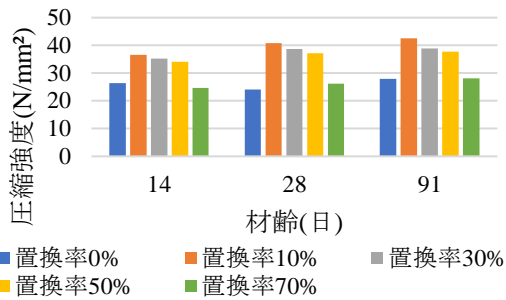


図-4 圧縮試験結果(比表面積 4000cm²/g)

3. 試験結果および考察

3.1 圧縮試験

高炉スラグ微粉末 6000 および 4000 を用いた高炉モルタルの圧縮強度を図-3 および図-4 に示す。

高炉スラグ微粉末 6000 では、高炉スラグ微粉末の置換率が 50% まででは、高炉スラグ微粉末の置換率が増加するとともに、無混入のものよりも全材齢において圧縮強度が大きくなる傾向を示した。高炉スラグ微粉末 4000 では、高炉スラグ微粉末の置換率が 50% まででは、圧縮強度の増加は確認できた。しかし、圧縮強度の増加は置換率 10% で最も大きく、置換率の増加とともに低下する傾向が見られた。

3.2 ビッカース硬さ

高炉スラグ微粉末 6000 および 4000 を用いたモルタルの置換率ごとのビッカース硬さ試験の結果を、図-5 から図-13 に示す。

図-5 に示す、高炉スラグ微粉末を混入していない供試体では、モル比 2.5 においてビッカース硬さが最大を示した。これは、の大嶋ら⁹⁾が述べているように、モル比 2.5 程度において、C-S-H ゲルの構造が強固化することから劣化因子侵入阻止性が大きくなり、今回のビッカース硬さ試験においてもその傾向が得られたものと考えられる

図-6 から図-9 は高炉スラグ微粉末 6000 を使用した高炉モルタルに対して表面含浸材を施工した供試体の

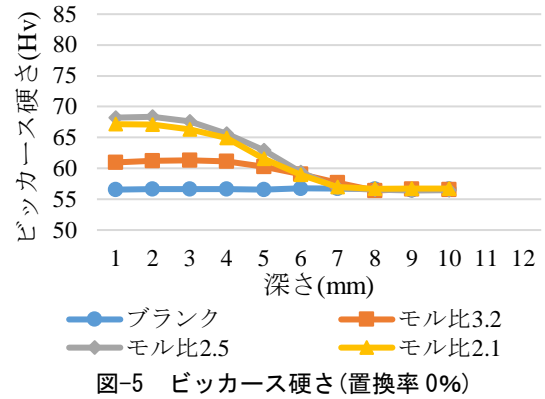


図-5 ビッカース硬さ(置換率 0%)

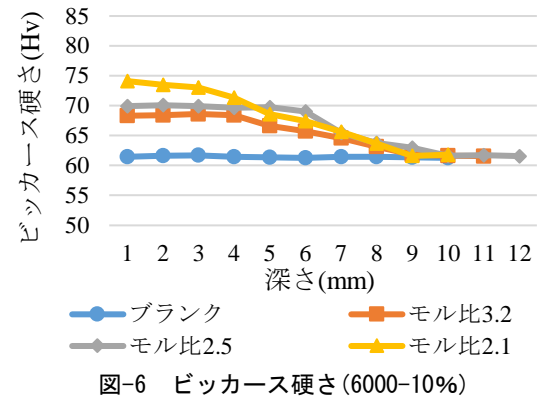


図-6 ビッカース硬さ(6000-10%)

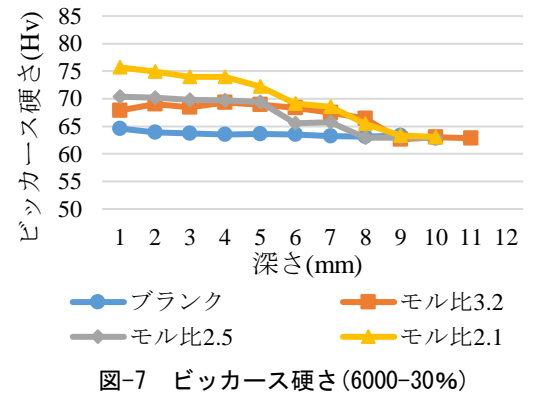


図-7 ビッカース硬さ(6000-30%)

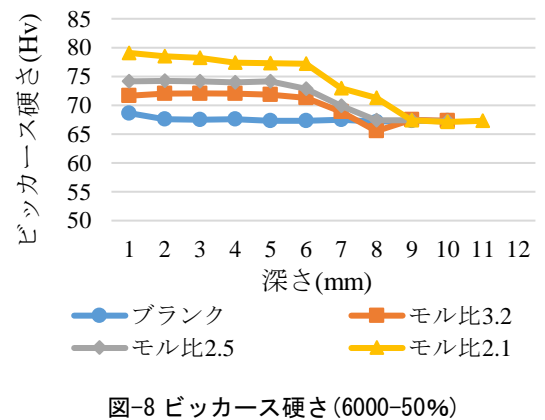


図-8 ビッカース硬さ(6000-50%)

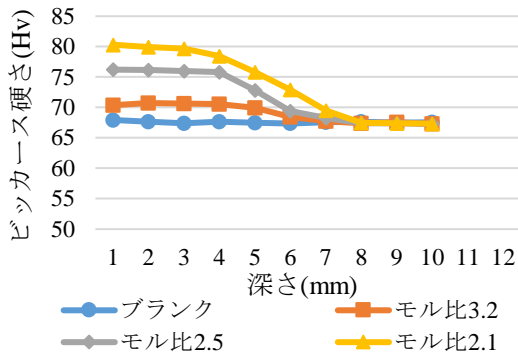


図-9 ビッカース硬さ (6000-70%)

ビッカース硬さ分布を示したものである。表面含浸材を施工した供試体では、モル比および置換率を問わず、ビッカース硬さは、表層部から近い箇所でブランク供試体より高くなり、その後表面から5mm以深でなだらかに低下する傾向を示した。表面含浸材含浸部のビッカース硬さについては、いずれの置換率においても、モル比2.1の表面含浸材を施工した供試体で最も大きくなる傾向を示した。また、高炉スラグ微粉末の置換率が増加するとともに、含浸部のビッカース硬さが増加する傾向を示した。これは、モル比2.1の表面含浸材pHが12を超えるため、けい酸塩系表面含浸材による潜在水硬性が卓越したことが原因として考えられる。一方で、ビッカース硬さがブランク供試体のビッカース硬さと重なる、表面からの距離である改質深さについては、同一置換率においては、モル比により変化は確認できない。改質深さについては、大島ら⁹⁾や近藤¹⁰⁾らの研究事例により、普通セメントモルタルに表面含浸材を施工すると、モル比が低下するほど表面含浸材の粘性が低くなるため、内部に表面含浸材が浸透しやすいことが原因として述べられている。しかし、高炉スラグ微粉末の増加により、モルタル内部が緻密になったことが、表面含浸材の浸透メカニズムに影響を与えている可能性がある。そのため、改質深さについてはさらなる検討を必要とする。

図-10 から図-13 は、高炉スラグ微粉末4000を使用した高炉モルタルに対して表面含浸材を施工した供試体に対するビッカース硬さ分布を示したものである。ビッカース硬さについては、高炉スラグ微粉末6000と比較して、改質深さ付近でビッカース硬さが急激に低下する。これは高炉スラグ微粉末4000では6000と比較して細孔構造が疎になり、表面含浸材の浸透メカニズムが異なることが原因と考える。また、未反応スラグも多いことから、表面含浸材との反応性も高いと考えられる。そのため、表面含浸材浸透部までの表面含浸材と高炉スラグ微粉末との反応が大きくなり、改質

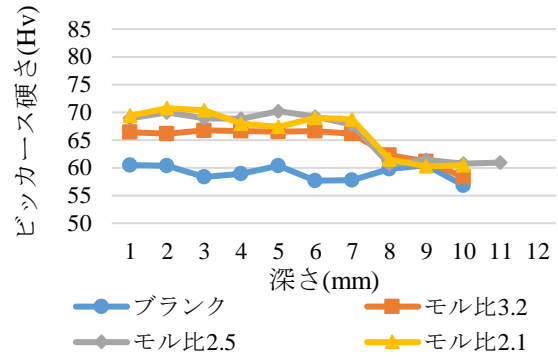


図-10 ビッカース硬さ (4000-10%)

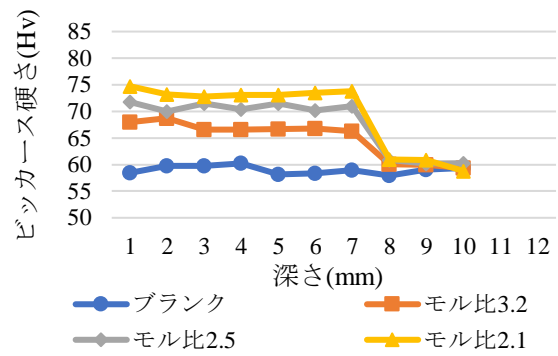


図-11 ビッカース硬さ (4000-30%)

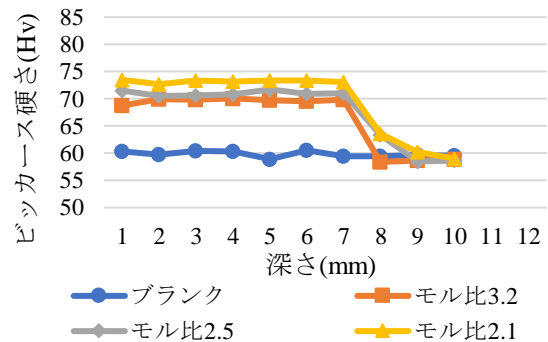


図-12 ビッカース硬さ (4000-50%)

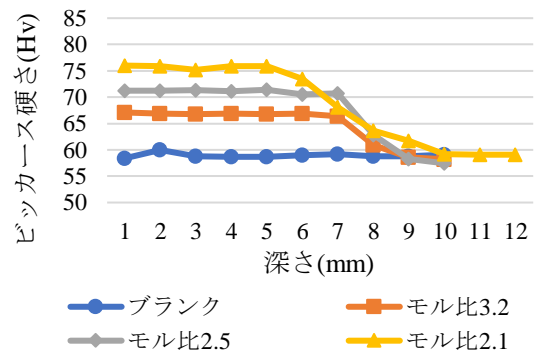


図-13 ビッカース硬さ (4000-70%)

部分でのビッカース硬さがほぼ一定になったと考えられる。改質深さについては、高炉スラグ微粉末の比表面積、そして表面含浸材のモル比が変化しても、すべての条件で約8から9mmを示した。今回は表面含浸材の使用量が一定であるため、使用量を変化させた供試体による検討など、浸透メカニズムについては今後の検討課題である。

3.3 ビッカース硬さの増加量および改質深さ

ビッカース硬さ増加量についてまとめたものを、高炉スラグ微粉末 6000 については図-14 に、高炉スラグ微粉末 4000 については図-15 に示す。ここで硬さ増加量については、改質域内における表面含浸材を施工した供試体のビッカース硬さ最大値から、ブランク供試体のビッカース硬さの最大値を引いたものとした。

高炉スラグ微粉末 6000 については、モル比 3.2 では置換率 10% で硬さ増加量が最も大きくなり、その後置換率の増加とともに減少する傾向を示した。これは表面含浸材の pH が 11 程度であり、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性をほとんど期待できないためと考えられる。一方で、モル比 2.1 および 2.5 では、置換率が 30% そして 50% でビッカース硬さ増加量が小さくなるが、70% で再び大きくなる。これは、セメント中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 低下と、高炉スラグ微粉末の増加により潜在水硬性の増加とのバランスによると考えられる。これについては、水結合材比などにより変化すると考えられるため、表面含浸材による改質効果については、これらを考慮して検討する必要がある。

高炉スラグ微粉末 4000 については、モル比 2.1 については、置換率 50% までは高炉スラグ微粉末の置換率の増加とともにビッカース硬さ増加量は大きくなる傾向を示した。他のモル比については、置換率が変化してもビッカース硬さ増加量はほぼ変化を示さなかった。また、高炉スラグ微粉末 6000 と比較して、ビッカース硬さ増加量は全体的に高くなる傾向を示した。これはモルタル中に残存する未反応スラグが多く、これが表面含浸材と反応したためと考えられる。ただし、表面含浸材の pH がこれらに関与するため、モル比により差が生じたものと考えられる。

3.4 改質深さ

改質深さ一覧を図-16 に示す。高炉スラグ微粉末 6000 では、高炉スラグ微粉末の置換率を変化させても、改質深さとの関係に明確な関連性は確認できなかった。これは、細孔構造が緻密になるため、モルタル内部への表面含浸材の浸透メカニズムについて、毛細管現象が支配的になるためと考えられる。近藤らの普通モルタルによる検討事例では、水セメント比の低下とともに毛細管現象による浸透が支配的になる事例が述べら

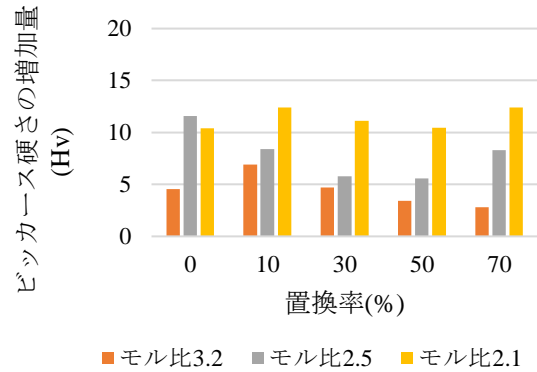


図-14 ビッカース硬さ増加量 (6000)

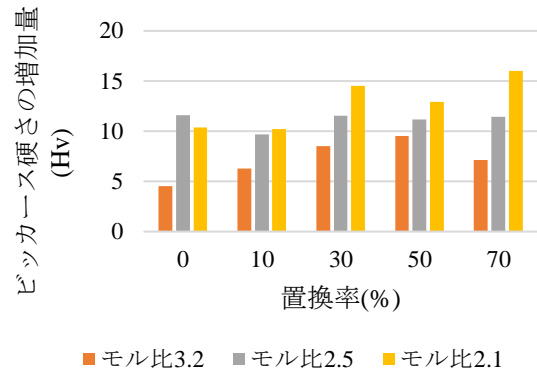


図-15 ビッカース硬さ増加量 (4000)

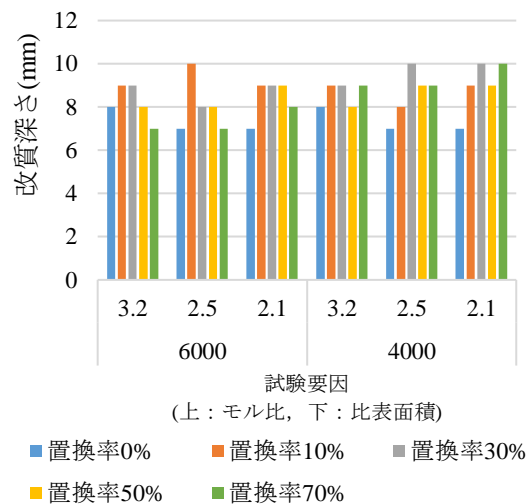


図-16 改質深さ

れており¹⁰⁾、今回も同様の傾向を示したものと考えられる。

高炉スラグ微粉末 4000 では、モル比 2.5 および 2.1 で、高炉スラグ微粉末の置換率の増加により改質深さが増加する傾向が確認できる。これは高炉スラグ微粉末 6000 で置換したモルタルより細孔構造が疎となるため、表面含浸材の粘性が低いモル比 2.5 以下ではよ

り浸透し、潜在水硬性が発揮されたものと考えられる。今後分析等を通し、考察の深度化を図りたい。

今回の検討では、表面含浸材の使用量を一定として検討を行ったが、表面含浸材の使用量が変化すると、今回考察した結果の傾向がより顕著になると考えられるため、引き続き検討を行う必要がある。また劣化因子侵入阻止性との関連性についても検討を行い、設計に使用できるよう、引き続き検討を行う。

4. まとめ

本研究では、高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率を変化させた高炉モルタルを作製し、その後モル比を変化させたけい酸塩系表面含浸材を施工した。これら供試体のビッカース硬さ試験を実施し、改質性状について検討を行った。その結果を下記に示す。

- (1) 高炉スラグ微粉末 6000 を混入した高炉モルタルでは、その置換率が 30 および 50%において、モル比 2.1 および 2.5 のけい酸塩系表面含浸材を施工した供試体ではビッカース硬さ増加量が減少し、置換率 70%ではビッカース硬さ増加量が増加する傾向を示した。ただしモル比 3.2 では、置換率の増加とともにビッカース硬さ増加量が低下する傾向を示した。またいずれも置換率においても、モル比 2.1 でビッカース硬さ増加量が最も大きくなった。
- (2) 高炉スラグ微粉末 4000 を混入した高炉モルタルでは、モル比 2.1 のけい酸塩系表面含浸材を施工すると、置換率の増加とともにビッカース硬さ増加量が増加する傾向を示した。モル比 3.2 および 2.5 では、ビッカース硬さ増加量は置換率の影響を大きく受けなかった。またいずれも置換率においても、モル比 2.1 でビッカース硬さ増加量が最も大きくなった。
- (3) 改質深さについては、高炉スラグ微粉末 6000 を使用した供試体については、同一モル比内においてはほぼ同一の値を示した。一方で、高炉スラグ微粉末 4000 については、モル比 2.5 および 2.1 において、高炉スラグ微粉末の置換率の増加とともに増加する傾向を示した。

謝辞

本研究で使用した高炉スラグ微粉末は、日鉄高炉セメント(株)に提供いただいた。また表面含浸材は、富士化学(株)に提供いただいた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 樋口雅也ら：コンクリートの環境負荷評価における環境要因に関する基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.2，pp.1531-1536，2002.6
- 2) 遠藤裕悦ら：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの長期強度に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.11，No.1，pp.361-366，1989.6
- 3) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量に使用したコンクリート，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.409-414，2014.5
- 4) 近藤拓也，宮里心一，西野英哉，横井克則：けい酸塩系表面含浸工を施工したモルタルのビッカース硬度分布に関する一考察，セメント・コンクリート論文集，Vol.73，pp.333-339，2020.3
- 5) 土木学会：コンクリートライブラリー137 けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案)，2012.7
- 6) 黒岩大地ら：けい酸塩系表面含浸材の改質部における見かけの拡散係数の推定方法の提案と発酵遅延期間の試算，土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)，Vol.71，No.2，pp.124-134，2015.5
- 7) 宮島英樹ら：13年暴露したけい酸塩系表面含浸材の性能に関する一考察，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，Vol.15，pp.7-12，2015.10
- 8) 二神啓ら：けい酸塩系表面含浸材を施工した高炉セメントモルタルの強度特性，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，Vol.20，No.1，pp.1067-1072，2021.10
- 9) 大嶋俊一ら：けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比とモルタルの改質効果に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.1577-1582，2019.7
- 10) 近藤拓也ら：ビッカース硬さを指標としたけい酸塩系表面含浸材の改質効果に関する定量的評価，材料，Vol.72，No.7，pp.507-513，2023.7